

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-269184

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl. H01L 21/3065

(21)Application number : 11-072846

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRONICS INDUSTRY CORP

(22)Date of filing : 18.03.1999

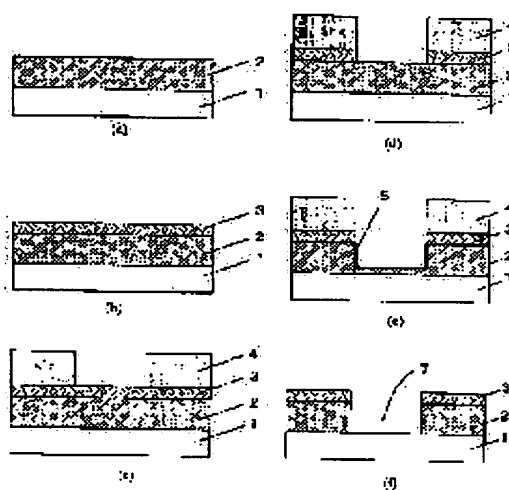
(72)Inventor : SHIBATA ATSUSHI  
YAMANAKA MICHINARI  
HAYASHI SHIGENORI  
KUBOTA MASABUMI

## (54) METHOD FOR DRY ETCHING

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize a method for dry etching, which suppresses damages to an organic insulating film and enables attainment of a superior anisotropic shape, in dry etching of the organic insulating film.

**SOLUTION:** An organic insulating film 2 and a silicon oxide film 3 are formed on a semiconductor substrate 1, and the silicon oxide film 3 is etched, using as mask a resist 4 of a pattern, wherein a region for forming a connection hole is opened. The substrate to be etched in this state is set in an RIE etching apparatus, and plasma etching of the organic insulating film 2 is executed with a compound containing oxygen, such as methanol, which is used as an etching gas. Since the etching gas is not constituted of oxygen alone, generation of oxygen radicals in plasma can be lessened and execution of such an etching for suppressing oxidation on the sidewall of the organic insulating film 2 is made possible. Thus, damages to the organic insulating film 2 are suppressed, and satisfactory anisotropic shape is obtained.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-269184

(P2000-269184A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/3065

識別記号

F I

H 0 1 L 21/302

テーマコード(参考)

F 5 F 0 0 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-72846

(22)出願日 平成11年3月18日(1999.3.18)

(71)出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町1番1号

(72)発明者 芝田 淳

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72)発明者 山中 通成

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(74)代理人 100076174

弁理士 宮井 暎夫

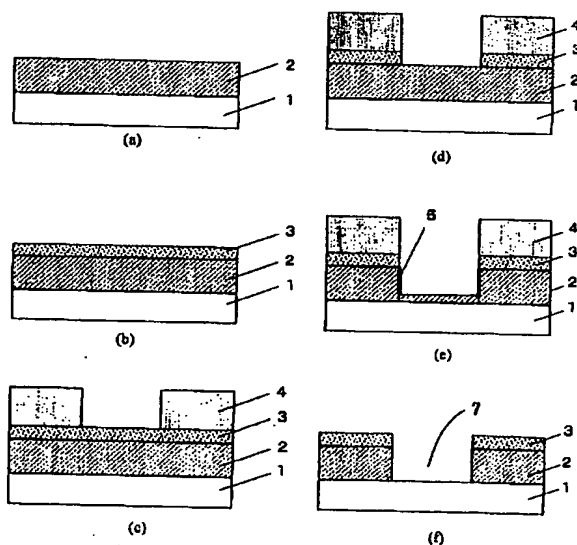
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ドライエッチング方法

(57)【要約】

【課題】 有機絶縁膜のドライエッチングにおいて、有機絶縁膜へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られるドライエッチング方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板1上に有機絶縁膜2、シリコン酸化膜3が形成され、接続孔の形成領域を開口したパターンのレジスト4をマスクにしてシリコン酸化膜3がエッチングされた状態の被エッチング基板を、R I Eエッチング装置にセッティングし、メタノール等の酸素を含む化合物をエッチングガスとして用い、有機絶縁膜2のプラズマエッチングを行なう。酸素のみからなるエッチングガスではないため、プラズマ中の酸素ラジカルの生成を少なくでき、有機絶縁膜2の側壁の過剰酸化を抑えたエッチングが可能になり、有機絶縁膜2へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られる。



1 半導体基板  
2 有機絶縁膜  
3 シリコン酸化膜  
4 レジスト  
5 高分子側壁保護膜  
7 接続孔

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に層間絶縁膜として形成した有機絶縁膜をエッチングして接続孔および配線溝の少なくとも一方を形成するドライエッチング方法であって、

前記有機絶縁膜は不飽和炭素結合を有するものであり、アルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸のうち少なくとも1種を主成分とするエッチングガスを用いて前記有機絶縁膜をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項2】 半導体基板上に層間絶縁膜として形成した有機絶縁膜をエッチングして接続孔および配線溝の少なくとも一方を形成するドライエッチング方法であって、

前記有機絶縁膜は不飽和炭素結合を有するものであり、酸化窒素を主成分とするエッチングガスを用いて前記有機絶縁膜をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項3】 半導体基板上に層間絶縁膜として形成した有機絶縁膜をエッチングして接続孔および配線溝の少なくとも一方を形成するドライエッチング方法であって、

前記有機絶縁膜は不飽和炭素結合を有するものであり、酸素と、窒素または窒素系化合物との混合物を主成分とするエッチングガス、または、酸素系化合物と、窒素または窒素系化合物との混合物を主成分とするエッチングガスを用いて前記有機絶縁膜をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項4】 不飽和炭素結合は芳香環である請求項1、2または3記載のドライエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造過程において有機絶縁膜をエッチングするドライエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコン基板上の微細な半導体素子間の配線において、回路の大規模集積化、微細化に伴い配線長が長くなるために配線間容量や信号遅延の増大が問題になってきている。そこで長距離配線による問題を解決するために、多層化をすることにより配線自由度を増加させて総配線長を低減させてきた。層間絶縁膜にはシリコン酸化膜が用いられており、その比誘電率が約4.2程度である。

【0003】しかしながら、近年の半導体素子の高集積化に伴い、従来のシリコン酸化膜では誘電率が高く、配線のRC遅延を抑制することは非常に困難であった。このRC遅延を引き起こす配線間容量の低減には、層間絶縁膜の低誘電率化が有効となる。そのため、酸化膜中に

フッ素を添加することにより、誘電率を約3程度まで低減させることができるが、無機系材料により層間絶縁膜の誘電率をこれ以上下げることは難しい。そこで、有機系材料による層間絶縁膜としてポリアリールエーテル（poly-arylether）、ポリイミド、ポリバラキシレンやポリナフタレンなどを用いることでさらに比誘電率を2.0~2.8に低減させることが提案されている。有機絶縁膜のエッチングには酸素が必要であり、従来、有機絶縁膜にコンタクトホール等の接続孔を形成するためのエッチングガスとして、酸素のみを用いたエッチングが行なわれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸素のみを用いたエッチングを行なうと、プラズマ中で過剰に酸素ラジカルが生成され、有機絶縁膜と酸素ラジカルとの反応確率が大きくなる。そのため、図3に示すように、接続孔7の形状がボウイング状になるなど形状を制御できないという問題が生じる。また、図4に示すように、形成される接続孔7に面した有機絶縁膜2の側壁にダメージ（ダメージ部分6）を与える問題が起こる。すなわち、有機絶縁膜2の過剰な酸化や末端基の不安定化、たとえば不安定カルボニル基などのために有機絶縁膜2の側壁の膜質が変化してしまうことになる。さらに、有機絶縁膜2の側壁の膜質が変化するとデュアルダマシンを用いた際のバリアメタルの密着性が悪くなり、バリアメタル剥離などの問題も生じることになる。なお、図3では、半導体基板1上に、有機絶縁膜2、シリコン酸化膜3を形成した後、所望のパターンのレジスト（図示せず）をマスクにしてシリコン酸化膜3をエッチングし、さらに酸素を用いたドライエッチングにより有機絶縁膜2をエッチングして接続孔7を形成している。また、図4も図3と同様にして接続孔7を形成しているが、ここでは、異なる問題点を示すものとして便宜上異なる図面を用いている。

【0005】本発明の目的は、有機絶縁膜へのダメージを抑えながら良好な異方性形状にエッチングできるドライエッチング方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1記載のドライエッチング方法は、半導体基板上に層間絶縁膜として形成した有機絶縁膜をエッチングして接続孔および配線溝の少なくとも一方を形成するドライエッチング方法であって、有機絶縁膜は不飽和炭素結合を有するものであり、アルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸のうち少なくとも1種を主成分とするエッチングガスを用いて有機絶縁膜をエッチングすることを特徴とする。

【0007】このドライエッチング方法によれば、上記のエッチングガスを用いることにより、プラズマ中で過剰な酸素ラジカルが発生せず、接続孔や配線溝に面した

3

有機絶縁膜の側壁の過剰酸化を抑えたエッチングが可能になり、有機絶縁膜へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られる。また、エッチングガスから発生する炭素ラジカルにより有機絶縁膜の側壁に高分子側壁保護膜を形成しながらエッチングが進行するため、有機絶縁膜へのダメージを抑え、かつ、良好な異方性形状を形成するうえで、より効果がある。

【0008】請求項2記載のドライエッチング方法は、半導体基板上に層間絶縁膜として形成した有機絶縁膜をエッチングして接続孔および配線溝の少なくとも一方を形成するドライエッチング方法であって、有機絶縁膜は不飽和炭素結合を有するものであり、酸化窒素を主成分とするエッチングガスを用いて有機絶縁膜をエッチングすることを特徴とする。

【0009】このドライエッチング方法によれば、上記のエッチングガスを用いることにより、プラズマ中で過剰な酸素ラジカルが発生せず、接続孔や配線溝に面した有機絶縁膜の側壁の過剰酸化を抑えたエッチングが可能になり、有機絶縁膜へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られる。

【0010】請求項3記載のドライエッチング方法は、半導体基板上に層間絶縁膜として形成した有機絶縁膜をエッチングして接続孔および配線溝の少なくとも一方を形成するドライエッチング方法であって、有機絶縁膜は不飽和炭素結合を有するものであり、酸素と、窒素または窒素系化合物との混合物を主成分とするエッチングガス、または、酸素系化合物と、窒素または窒素系化合物との混合物を主成分とするエッチングガス、または、酸素系化合物を主成分とするエッチングガスを用いて有機絶縁膜をエッチングすることを特徴とする。

【0011】このドライエッチング方法によれば、上記のエッチングガスを用いることにより、プラズマ中で過剰な酸素ラジカルが発生せず、接続孔や配線溝に面した有機絶縁膜の側壁の過剰酸化を抑えたエッチングが可能になり、有機絶縁膜へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られる。

【0012】請求項4記載のドライエッチング方法は、請求項1、2または3記載のドライエッチング方法において、不飽和炭素結合は芳香環である。

【0013】

【発明の実施の形態】（第1の実施の形態）図1は本発明の第1の実施の形態におけるドライエッチング方法を適用した半導体装置の製造方法の工程断面図を示すものである。図1において、1は半導体基板、2は有機絶縁膜、3はシリコン酸化膜、4はレジスト、5は高分子側壁保護膜、7は接続孔である。有機絶縁膜2には、芳香環であるベンゼン環を含むものを用いている。

【0014】まず図1(a)に示すように、半導体基板1上に、有機絶縁膜2を500nmの厚さに成膜する。次に図1(b)に示すように、有機絶縁膜2上にシリコ

4

ン酸化膜3を形成する。次に図1(c)に示すように、リソグラフィーにより接続孔の形成領域を開口したパターンのレジスト4を形成する。次に図1(d)に示すように、レジスト4をマスクにしてシリコン酸化膜3をエッチングする。

【0015】次に、図1(d)の状態の被エッチング基板をRIEエッチング装置にセッティングし、一例として下記エッチング条件により有機絶縁膜2のプラズマエッチングを行なった。ここで用いたRIE装置はカソードに13.56MHzの電力を印加している。

【0016】エッチング条件

メタノール	100 sccm
ガス圧力	3 Pa
RFパワー	250 W
基板温度	10 °C

ここで、従来の酸素のみによるプラズマエッチングにおいては、図3のように異方性形状が得られなかったが、本実施の形態におけるエッチングでは、酸素比率の小さいエッチャントとしてメタノールを用いているため、プラズマ中の酸素ラジカルの生成を少なくでき、有機絶縁膜2の側壁の過剰酸化を抑えたエッチングが可能になり、有機絶縁膜2へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られる。

【0017】また、メタノール中に炭素を含んでいるため、図1(e)に示すように、形成される接続孔7に面した有機絶縁膜2の側壁に高分子側壁保護膜5を形成しながらエッチングが進行し、有機絶縁膜2へのダメージを抑え、かつ、良好な異方性形状を形成するうえで、より効果がある。

【0018】さらに、有機絶縁膜2のドライエッチングではエッチング基板の温度を低く保ってラジカルによる等方的な反応を抑制する必要がある、本実施の形態では、被エッチング基板を低温に冷却していることから、ラジカルによる等方的な反応を抑え、図1(f)のようにサイドエッチングが入らないエッチング形状となる。なお、図1(e)は有機絶縁膜2のエッチング途中を示し、図1(f)は接続孔7が形成されてエッチングが終了し、レジスト4を除去した状態を示す。また、図1(e)に示される高分子側壁保護膜5は形成されると同時に除去もされ、エッチング終了時にはほとんど残らず、少し残ってもエッチング後の洗浄によって除去される。

【0019】以上のように本実施の形態によれば、有機絶縁膜2にダメージが少なく、かつ良好な異方性エッチングを行うことができ、有機絶縁膜2の微細加工が可能になる。

【0020】なお、本実施の形態では、有機絶縁膜2のエッチングガスとしてメタノールを用いたがこれは一例であり、アルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸のうち少なくとも1種を主成分（50%以

上)とするエッチングガスを用いることにより同様の効果を得ることができる。そして、アルコールとしては、前述のメタノールの他、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコールのいずれかを用いてもよい。また、エーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレンオキシドのいずれかを用いてもよい。ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトンのいずれかを用いてもよい。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのいずれかを用いてもよい。カルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸のいずれかを用いてもよい。

【0021】また、有機絶縁膜2は芳香環としてベンゼン環を含むものを用いたが、それに加えて、炭素の2重結合、3重結合を有する炭素化合物を用いてもよい。これは有機絶縁膜2の耐熱性を上げるためである。芳香環もしくは炭素の多重結合を有することで、C-Hの結合が強くなる。例えば、C-H結合解離エネルギーは、ベンゼン環のC-Hで465 kJ/mol、シクロヘキサンのC-Hで400 kJ/molとなり、 $\pi$ 結合を有するベンゼン環のC-H結合の方が安定となっている。C-Hの結合が強くなると、有機絶縁膜2のガラス転移点

が上昇し、耐熱性が良くなる。

【0022】なお、本実施の形態では、図示していないが、接続孔7は、導電層上に形成されるものであり、導電層としては、半導体基板1に形成された拡散層、金属配線やポリシリコン配線等がある。このことは、第2、第3の実施の形態においても同様である。

【0023】(第2の実施の形態)図2は本発明の第2の実施の形態におけるドライエッチング方法を適用した半導体装置の製造方法の工程断面図を示すものである。図2において、1は半導体基板、2は有機絶縁膜、3はシリコン酸化膜、4はレジスト、7は接続孔である。有機絶縁膜2には、第1の実施の形態同様、耐熱性を高めるため、不飽和炭素結合を有するものを用い、ここでも芳香環であるベンゼン環を含むものを用いている。

【0024】まず図2(a)に示すように、半導体基板1上に、有機絶縁膜2を500 nmの厚さに成膜する。次に図2(b)に示すように、有機絶縁膜2上にシリコン酸化膜3を形成する。次に図2(c)に示すように、リソグラフィーにより接続孔の形成領域を開口したバタ

ーンのレジスト4を形成する。次に図2(d)に示すように、レジスト4をマスクにしてシリコン酸化膜3をエッチングする。

【0025】次に、図2(d)の状態の被エッチング基板をRIEエッチング装置にセッティングし、一例として下記エッチング条件により有機絶縁膜2のプラズマエッチングを行なった。ここで用いたRIE装置はカソードに13.56 MHzの電力を印加している。ここで、本実施の形態では、エッチングガスとして酸化窒素(下記の例では一酸化二窒素)を用いることが特徴である。

#### 【0026】エッチング条件

一酸化二窒素	100 sccm
ガス圧力	3 Pa
RF パワー	250 W
基板温度	10 °C

ここで、従来の酸素のみによるプラズマエッチングにおいては、図3のように異方性形状が得られなかったが、本実施の形態におけるエッチングでは、酸化窒素を用いているため、プラズマ中の酸素ラジカルの生成を少なくでき、有機絶縁膜2の側壁の過剰酸化を抑えたエッチングが可能になり、有機絶縁膜2へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られる。

【0027】さらに、有機絶縁膜2のドライエッチングではエッチング基板の温度を低く保ってラジカルによる等方的な反応を抑制する必要がある。本実施の形態では、被エッチング基板を低温に冷却していることから、ラジカルによる等方的な反応を抑え、図2(e)のようにサイドエッチングが入らないエッチング形状となる。なお、図2(e)は接続孔7が形成されてエッチングが終了し、レジスト4を除去した状態を示す。

【0028】以上のように本実施の形態によれば、有機絶縁膜2にダメージが少なく、かつ良好な異方性エッチングを行うことができ、有機絶縁膜2の微細加工が可能になる。

【0029】なお、本実施の形態では、有機絶縁膜2のエッチングガスとして一酸化二窒素を用いたがこれは酸化窒素の一例であり、その他、一酸化窒素、二酸化窒素を用いても同様の効果が得られる。また、これらの酸化窒素を主たるエッチングガスとして用いればよい。

【0030】(第3の実施の形態)本発明の第3の実施の形態におけるドライエッチング方法を適用した半導体装置の製造方法の工程断面図として、第2の実施の形態と同じ図2を用いる。有機絶縁膜2には、第1、第2の実施の形態同様、耐熱性を高めるため、不飽和炭素結合を有するものを用い、ここでも芳香環であるベンゼン環を含むものを用いている。

【0031】まず図2(a)に示すように、半導体基板1上に、有機絶縁膜2を500 nmの厚さに成膜する。次に図2(b)に示すように、有機絶縁膜2上にシリコン酸化膜3を形成する。次に図2(c)に示すように、リソグラフィーにより接続孔の形成領域を開口したバタ

ーンのレジスト4を形成する。次に図2(d)に示すように、レジスト4をマスクにしてシリコン酸化膜3をエッチングする。

【0032】次に、図2(d)の状態の被エッチング基板をRIEエッチング装置にセッティングし、一例として下記エッチング条件により有機絶縁膜2のプラズマエッチングを行なった。ここで用いたRIE装置はカソードに13.56 MHzの電力を印加している。

【0033】エッチング条件

7

酸素 50 sccm  
アンモニア 50 sccm  
ガス圧力 3 Pa  
RF パワー 250 W  
基板温度 10 °C

ここで、従来の酸素のみによるプラズマエッチングにおいては、図3のように異方性形状が得られなかったが、本実施の形態におけるエッチングでは、酸素にアンモニアを混合しているため、プラズマ中の酸素ラジカルの生成を少なくでき、有機絶縁膜2の側壁の過剰酸化を抑えたエッチングが可能になり、有機絶縁膜2へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られる。

【0034】さらに、有機絶縁膜2のドライエッチングではエッチング基板の温度を低く保ってラジカルによる等方的な反応を抑制する必要がある、本実施の形態では、被エッチング基板を低温に冷却していることから、ラジカルによる等方的な反応を抑え、図2(e)のようにサイドエッチングが入らないエッチング形状となる。なお、図2(e)は接続孔7が形成されてエッチングが終了し、レジスト4を除去した状態を示す。

【0035】以上のように本実施の形態によれば、有機絶縁膜2にダメージが少なく、かつ良好な異方性エッチングを行うことができ、有機絶縁膜2の微細加工が可能になる。

【0036】なお、本実施の形態では、有機絶縁膜2のエッチングガスとして酸素とアンモニアによる混合気体を用いたが、これは酸素と、窒素または窒素系化合物との混合物を主成分とするエッチングガスの一例である。また、酸素系化合物と、窒素または窒素系化合物との混合物を主成分とするエッチングガス、または、酸素系化合物を主成分とするエッチングガスを用いても同様の効果が得られる。なお、窒素系化合物としては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンのいずれかを用いることができ、酸素系化合物としては、H<sub>2</sub>O、過酸化水素、一酸化炭素、二酸化炭素のいずれかを用いることができる。

【0037】なお、第2の実施の形態で用いている酸化窒素は取り扱いが難しいという難点があるが、上記のようなエッチングガスを用いると取り扱いが比較的容易になるという利点がある。

【0038】また、上記第1、第2、第3の実施の形態によれば、接続孔7に面した有機絶縁膜2の側壁はエッチングによるダメージが少ない（膜質の変化が少ない）ため、接続孔7に導電材料を埋め込んだ際に、有機絶縁膜2と導電材料との良好な密着性が得られる。そのため、デュアルダマシンを用いた際でもバリア金属の剥離を防止することができる。

8

【0039】また、上記第1、第2、第3の実施の形態では、シリコン酸化膜3および有機絶縁膜2により層間絶縁膜を構成し、その層間絶縁膜に接続孔7を形成しているが、この構成に限られるものではなく、有機絶縁膜2が層間絶縁膜として形成され、有機絶縁膜2に接続孔を形成する際に、本発明のドライエッチング方法を適用することができる。また、接続孔に限らず、有機絶縁膜2に配線溝を形成する際にも本発明のドライエッチング方法を適用することができる。さらには、有機絶縁膜2に接続孔および配線溝を形成する際にも本発明のドライエッチング方法を適用することができる。

【0040】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、有機絶縁膜のエッチングに際して、アルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸のうち少なくとも1種を主成分とするエッチングガスを用いることにより、プラズマ中で過剰な酸素ラジカルが発生せず、接続孔に面した有機絶縁膜の側壁の過剰酸化を抑えたエッチングが可能になり、有機絶縁膜へのダメージを抑え、かつ良好な異方性形状が得られる。また、酸化窒素を主成分とするエッチングガスを用いることでも同様の効果が得られる。また、酸素と、窒素または窒素系化合物との混合物を主成分とするエッチングガス、または、酸素系化合物と、窒素または窒素系化合物との混合物を主成分とするエッチングガス、または、酸素系化合物を主成分とするエッチングガスを用いることでも同様の効果が得られる。その結果、有機絶縁膜の微細加工を可能にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態におけるドライエッチング方法を適用した半導体装置の製造方法の工程断面図。

【図2】本発明の第2、第3の実施の形態におけるドライエッチング方法を適用した半導体装置の製造方法の工程断面図。

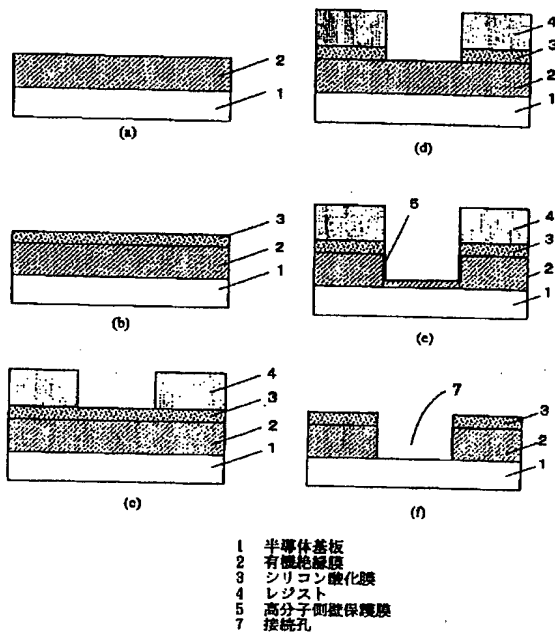
【図3】従来の問題点（エッチングによるボウイング形状）を示したエッチング後の断面図。

【図4】従来の問題点（エッチングによる有機絶縁膜側壁へのダメージ）を示したエッチング後の断面図。

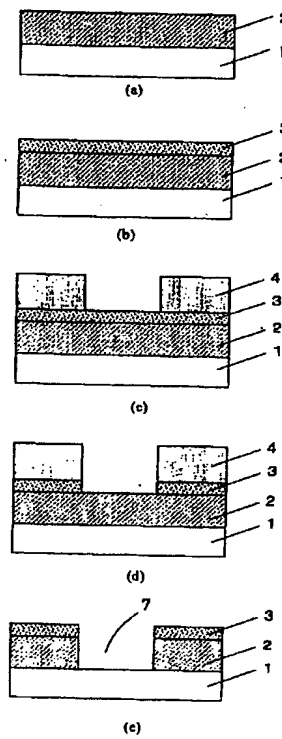
40 【符号の説明】

- 1 半導体基板
- 2 有機絶縁膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 レジスト
- 5 高分子側壁保護膜
- 6 有機絶縁膜のダメージ部分
- 7 接続孔

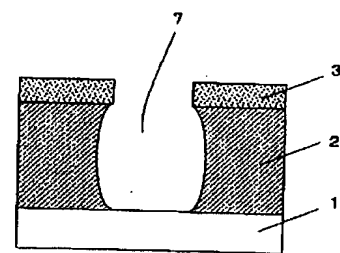
【圖 1】



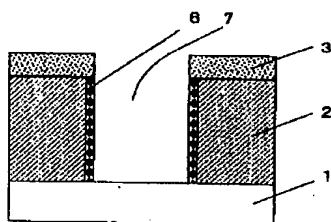
【圖2】



【圖 3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 林 重徳  
大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業  
株式会社内

(72)発明者 久保田 正文  
大阪府高槻市幸町 1 番 1 号 松下電子工業  
株式会社内

F ターム (参考) 5F004 AA02 DA00 DA26 DB23 EA06  
EB01 EB03